



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b>  <b>D04H 1/58</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/12803</b>  <b>(43) Date de publication internationale:</b> 9 mars 2000 (09.03.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/02068  <b>(22) Date de dépôt international:</b> 30 août 1999 (30.08.99)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/10923 1er septembre 1998 (01.09.98) FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ISOVER SAINT-GOBAIN [FR/FR]; Les Miroirs, 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> JOACHIM, Jacky [FR/FR]; 14, rue de la Roche, F-60270 Gouvieux (FR). ESPIARD, Philippe [FR/FR]; 2, rue des Primevères, F-60270 Gouvieux (FR). MAHIEUXE, Bruno [FR/FR]; 6, rue du Donjon, F-60600 Clermont (FR). GILBERT, Roger [FR/FR]; 21, rue Anatole France, F-60290 Rantigny (FR). HOLSTEIN, Wolfgang [DE/DE]; Herderstrasse 2, D-35315 Homberg (DE). AMANNT, Gérald [DE/DE]; Johann-Wilhelm Strasse 15, D-69259 Wilhelmsfeld (DE).  <b>(74) Mandataires:</b> CARDIN, Elise etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, Boîte postale 135, F-93303 Aubervilliers Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR MAKING A FIBROUS INSULATING PRODUCT, SIZING STUFF AND COMPOSITION  <b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE FABRICATION D'UN PRODUIT ISOLANT FIBREUX, PRODUIT ET COMPOSITION D'ENCOLLAGE  <b>(57) Abstract</b>  In order to improve mechanical resistance after ageing, in particular in a humid environment, of an insulating product, in particular for heat and/or sound insulation, based on mineral wool provided with a sizing, the method consists in incorporating a latex in the sizing composition containing in particular a phenolic resin. The presence of the latex enables to considerably reduce loss in mechanical performance after ageing. The sizing composition advantageously comprises a latex based on an aqueous emulsion or dispersion of a polymer phase bearing hydrophilic functions. The invention is applicable to insulating products designed to be exposed to atmospheric condensation and/or based on mineral wool with less hydrolytic resistance.  <b>(57) Abrégé</b>  Pour améliorer la résistance mécanique après vieillissement, en particulier en milieu humide, d'un produit isolant, notamment thermique et/ou acoustique, à base de laine minérale pourvue d'un encollage, on incorpore un latex à la composition d'encollage qui renferme notamment une résine phénolique. La présence de latex permet de réduire très notablement les pertes de performances mécaniques après vieillissement. La composition d'encollage comprend avantageusement un latex à base d'une émulsion ou dispersion aqueuse d'une phase polymère porteuse de fonctions hydrophiles. Application à la fabrication de produits isolants destinés à être exposés à la condensation atmosphérique et/ou à base de laine minérale de moindre résistance hydrolytique.		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## PROCEDE DE FABRICATION D'UN PRODUIT ISOLANT FIBREUX, PRODUIT ET COMPOSITION D'ENCOLLAGES

5

La présente invention se rapporte aux techniques de fabrication de produits isolants, notamment thermiques et/ou acoustiques, à base de laine minérale. Elle concerne plus particulièrement l'amélioration de l'encollage de la laine constituant un tel produit, de façon à améliorer la résistance mécanique après vieillissement de ce dernier, en particulier en milieu humide.

Ces produits, qui peuvent être à base de laine de verre ou de roche, se présentent usuellement sous la forme de feutres enroulés, de panneaux plus ou moins rigides, de coquilles ou encore de voiles.

15 La fabrication de ces produits isolants comprend les étapes suivantes :

- on fait fondre dans un four adapté la composition minérale de verre ou de roche,
- on amène la matière minérale fondue jusqu'à un dispositif de fibrage,
- la matière fondue est transformée en filaments, notamment par la technique connue d'étirage centrifuge sur rotors ou dans des assiettes percées, les filaments étant généralement étirés sous l'effet d'un courant gazeux,
- on pulvérise sur la laine ainsi formée une composition d'encollage contenant une résine thermodurcissable,
- on collecte la laine encollée sur un organe de réception sous la forme d'une
- 25 nappe,
- on soumet la nappe à un traitement thermique visant à durcir la résine et l'on met la nappe à la forme voulue.

Les propriétés désirées pour le produit final dépendent de chaque application particulière, mais l'on cherche généralement à obtenir en plus des propriétés isolantes du produit, un certain nombre de caractéristiques mécaniques, telles que stabilité dimensionnelle, résistance au poinçonnement, à l'arrachement, à la traction, à la compression.

S'il est important que ces propriétés soient bonnes après la fabrication du produit jusqu'à son utilisation pour assurer de bonnes conditions de mise en place sur le chantier, il est également souhaitable que ces propriétés restent bonnes pendant un certain temps une fois le produit en place, pour garantir une durée de  
5 vie suffisante du produit.

Malheureusement, il arrive parfois qu'on observe une perte de propriétés mécaniques de ces produits après vieillissement, en particulier lorsqu'ils ont été exposés à l'humidité, notamment dans des conditions de condensation atmosphérique élevée, par exemples pour les produits équipant les toitures et qui  
10 subissent des cycles thermiques importants.

On doit par exemple également prendre garde à éviter de telles pertes lorsque la composition de la laine minérale est particulièrement sensible à l'eau, par exemple lorsqu'il s'agit d'une laine minérale susceptible de se dissoudre en milieu physiologique.

15 Le document WO-A-97/21636 propose d'améliorer la résistance au vieillissement en présence d'humidité atmosphérique de fibres minérales artificielles du type soluble en milieu physiologique (solubilité d'au moins 20 nm/jour à pH 7,5 à 37°C) en formant sur les fibres un revêtement comprenant un sel (hydrogéo)phosphate d'ammonium ou d'ammonium quaternaire ou de métal  
20 alcalin, de préférence d'hydrogénophosphate de diammonium ou de dihydrogénophosphate d'ammonium.

La résistance au vieillissement en milieu humide est estimée dans ce document, en déduisant à partir de mesures de pH le taux de dissolution des fibres dans des tests d'immersion simulant un vieillissement accéléré dans des  
25 conditions normales d'utilisation. La mesure de pH est éventuellement complétée par une observation au microscope de l'érosion des fibres.

Toutefois, ce traitement se révèle insuffisant pour ce qui est de préserver les propriétés mécaniques du produit après exposition au milieu humide : en pratiquant des essais de résistance mécanique sur ces produits à base de laine  
30 minérale après vieillissement accéléré en milieu humide, les présents inventeurs ont observé que des agents cationiques usuels à base d'ammonium ne permettaient pas de limiter les pertes de propriétés mécaniques après exposition au milieu humide et qu'un phosphate tel que le diammonium hydrogénophosphate

avait même un effet négatif sur les propriétés mécaniques après vieillissement en milieu humide, en ce sens que les pertes de propriétés étaient amplifiées.

L'invention a pour but d'obvier à ces inconvénients et d'améliorer la résistance mécanique après vieillissement, en particulier en milieu humide, de produits d'isolation à base de laine minérale, ou autrement dit de permettre de  
5 réduire les pertes de propriétés mécaniques de ces produits après vieillissement, en particulier en milieu humide.

Ce but, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, a été atteint selon l'invention en ajoutant un latex à l'encollage lors de la fabrication des produits.

10 A cet égard, l'invention a pour objet un procédé pour améliorer la résistance mécanique après vieillissement, en particulier en milieu humide, d'un produit isolant, notamment thermique et/ou acoustique, à base de laine minérale pourvue d'un encollage comprenant une résine thermodurcissable, notamment une résine phénolique, procédé dans lequel on ajoute un latex à l'encollage lors  
15 de la fabrication du produit.

De façon tout à fait surprenante, on a pu constater que si, dans bien des cas, l'ajout d'un latex à l'encollage ne modifiait pas ou peu les propriétés mécaniques, voire dégradait ces propriétés juste après fabrication, on pouvait réduire de façon remarquable les pertes de propriétés après vieillissement, en  
20 particulier en milieu humide, par rapport à un produit similaire ne contenant pas le latex (produit standard) et atteindre un niveau de performance final après vieillissement supérieur au produit standard.

On observe avantageusement cet effet sur des produits à base de laine minérale susceptible de se dissoudre en milieu physiologique (laine dite  
25 « biosoluble ») qui sont des produits d'ordinaire assez sensibles à l'humidité, en raison de l'assez forte teneur en oxydes alcalins du matériau minéral, souvent combinée à une teneur importante en oxyde de bore.

Dans la présente demande, on entend par latex, de la façon usuelle, une émulsion ou dispersion aqueuse d'une ou plusieurs substances polymères  
30 naturelles ou synthétiques, généralement thermoplastiques. Le ou les polymères peuvent être auto-émulsifiables, ou bien dans le cas contraire, l'émulsion ou la dispersion est stabilisée par des agents tensioactifs appropriés.

Se sont révélés avantageux en vue de la résistance mécanique après exposition au milieu humide, des latex à base d'une émulsion ou dispersion d'une phase polymère porteuse de fonctions hydrophiles formant l'interface avec la phase aqueuse. Ces fonctions sont notamment des fonctions hydroxyle -OH, carboxyle -COOH ou ester -COOR où R désigne un groupement alkyle pouvant notamment compter de 1 à 5 atomes de carbone. Les fonctions ester sont particulièrement préférées, notamment la fonction acétate.

Ce résultat est tout à fait surprenant car on aurait pu croire qu'un latex hydrophile, en augmentant la quantité d'eau captée par le produit, accélérerait la perte de propriétés due au milieu humide, en particulier de produits à base d'une laine minérale dite biosoluble.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie scientifique, il est possible que le caractère hydrophile de la phase polymère dispersée du latex, procure à ce dernier une affinité avantageuse envers le matériau minéral formant la laine, éventuellement grâce à la formation de liaisons polaires, faisant en quelque sorte jouer au latex un rôle de primaire d'adhérence pour la résine. On a en effet constaté dans des essais comparatifs de résistance à l'arrachement de la résine, que l'application préalable d'un latex hydrophile sur la laine minérale procure une adhésion renforcée de la résine de l'encollage à la surface du matériau minéral.

En tout état de cause, l'application d'un latex hydrophile avec l'encollage lors de la fabrication du produit isolant, conduit à des produits supportant le vieillissement en milieu humide avec des pertes réduites de propriétés mécaniques.

Dans une variante préférée, le polymère lui-même est porteur de fonctions hydrophiles. Les polymères dans lesquels chaque monomère est porteur d'au moins une fonction hydrophile se révèlent avantageux à cet égard, qu'il s'agisse d'homopolymères dérivés d'un seul monomère ou de copolymères dérivés d'au moins deux monomères différents. On peut néanmoins tolérer la présence d'un comonomère minoritaire ne portant pas de fonction hydrophile.

Avantageusement, le latex renferme un polymère ou copolymère de type vinylique, de type acrylique et/ou dérivé d'acide carboxylique.

On préfère tout particulièrement les latex de type vinylique, en particulier à fonctions ester pendantes, notamment à base d'acétate de vinyle. On préfère tout

spécialement les latex à base d'homopolymère de polyacétate de vinyle, mais on peut aussi citer comme latex avantageux, ceux à base de copolymère d'acétate de vinyle et notamment d'acide et/ou ester (méth)acrylique, d'ester maléïque, d'oléfine et/ou de chlorure de vinyle.

- 5 Le cas échéant les latex vinyliques utilisables selon l'invention peuvent renfermer les additifs usuels, tels que des plastifiants, notamment les plastifiants appartenant à la famille de esters en particulier phtalates, par exemple le n-butylphtalate. Les latex, plastifiés ou non, peuvent éventuellement être modifiés par des complexants, tels que des hydroxydes d'aluminium, ou d'autres éléments
- 10 présentant une/des vacances électroniques et susceptibles de former des complexes tels que notamment le bore, le zinc, le titane, le zirconium, et/ou l'étain.

D'autres latex intéressants peuvent être choisis parmi ceux renfermant un polymère de type acrylique, notamment un copolymère acrylonitrile/ester acrylique, ou styrène/acide ou ester acrylique silanisé ( c'est-à-dire copolymérisé

15 avec un monomère à insaturation éthylénique porteur d'au moins une fonction silane ou silanol ).

Dans certains cas, notamment lorsque la teneur en fonctions hydrophiles du polymère est relativement faible, le polymère peut ne pas avoir par lui-même un caractère suffisamment hydrophile pour être stable en émulsion et/ou pour

20 avoir une affinité adaptée pour le verre. Alors, le latex est avantageusement tel que la phase dispersée soit constituée d'un polymère entouré d'un colloïde protecteur à fonctions hydrophiles (l'ensemble formant une micro ou nanoparticule dispersée), ce colloïde apportant les fonctions hydrophiles souhaitées en surface de la particule en suspension, c'est-à-dire à l'interface avec la phase aqueuse.

- 25 Le colloïde est en général constitué d'une ou plusieurs macromolécules ; il peut avantageusement être à base d'alcool polyvinylique ou encore de cellulose.

Se sont ainsi révélés particulièrement avantageux pour la réduction des pertes de propriétés mécaniques après vieillissement, des latex à base de polymère de type vinylique avec colloïde protecteur. On peut citer par exemple

30 ceux à base de copolymère de chlorure de vinyle et d'oléfine, silanisé ou non, notamment un copolymère chlorure de vinyle/éthylène ou plus préférentiellement un terpolymère chlorure de vinyle/laurate de vinyle/éthylène.

En variante, la phase dispersée peut être constituée dudit polymère entouré de tensioactif, la molécule tensioactive présentant une première extrémité capable de s'adsorber à la surface de la phase polymère et une seconde extrémité hydrophile, grâce à des fonctions adaptées, lesdites fonctions se regroupant pour former la surface de la particule en dispersion. Le tensioactif peut être choisi de façon connue en soi parmi les molécules capables de mettre ledit polymère en dispersion ou émulsion aqueuse.

On parvient, avec les latex porteurs de groupes hydrophiles précités, à améliorer de manière notable les performances après vieillissement des produits isolants selon l'invention en ce qui concerne de nombreuses propriétés mécaniques, notamment la résistance au poinçonnement ou à la compression.

Cependant, l'introduction de matière très hydrophile dans le produit isolant peut augmenter de manière indésirable la quantité d'eau susceptible d'être emmagasinée dans le produit, notamment au stockage en atmosphère humide. Dans ce cas, on peut remédier à cet inconvénient en ajoutant au latex un agent hydrofugeant, tel que silicone ou composés fluorés, tout en maintenant d'excellentes propriétés mécaniques après vieillissement.

Dans une réalisation particulière, on a constaté qu'un latex vinylique plastifié modifié avec un hydroxyde, par exemple un latex homo- ou copolymère à base d'acétate de vinyle plastifié par un phtalate et modifié avec un hydroxyde d'aluminium, ne donnait pas lieu à une reprise d'eau indésirable par le produit isolant.

Un latex utile selon le procédé de l'invention a avantageusement une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à 100°C, en particulier 80°C, notamment à 50°C. Ainsi, on pense pouvoir s'assurer que le polymère en dispersion dans le latex atteint une plasticité suffisante au contact des filaments de laine minérale au moment de la pulvérisation de l'encollage et/ou lors du passage en étuve pour être fixé sur la laine minérale d'une manière compatible avec la résine de l'encollage. Du fait que la température minimale de filmification  $T_m$  est en général inférieure à la température de transition vitreuse, il serait également possible que ces latex forment sur la laine un revêtement protecteur



plus ou moins régulier ou continu, qui préserverait le matériau de l'attaque de l'humidité.

Les latex ayant une température de transition vitreuse  $T_g$  très supérieure à 80°C ne sont en général pas préférés car ils forment des dépôts très rigides, voire cassants, qui ne sont pas bénéfiques pour les propriétés mécaniques recherchées.

D'autre part, la température de transition vitreuse  $T_g$  du latex est avantageusement de l'ordre d'au moins -10°C, de préférence d'au moins -5°C, en particulier d'au moins 0°C, notamment au moins 5°C. Les latex ayant une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à de l'ordre de -10°C à -5°C forment des dépôts qui à l'état sec sont très mous, et même collants, et qui de par leur manque de résistance n'ont pas d'effet très significatif sur les propriétés mécaniques après vieillissement en milieu humide.

Il n'est pas nécessaire que la proportion de latex ajoutée soit très importante pour atteindre un niveau satisfaisant d'amélioration de la résistance mécanique des produits. De manière générale, la part pondérale du latex introduit peut être avantageusement choisie inférieure à 5% de matière sèche par rapport au poids de la laine minérale, le latex étant déjà efficace à une teneur aussi faible que 0,01%. En particulier, la part pondérale du latex introduit peut être de l'ordre de 0,1 à 5%, notamment de l'ordre de 0,5 à 5% de matière sèche par rapport au poids de la laine minérale, mais on obtient souvent un résultat satisfaisant avec une proportion de latex de l'ordre de 0,1 à 2%, voire de l'ordre de 0,1 à 1%, notamment de l'ordre de 0,5 à 1% de matière sèche par rapport au poids de la laine minérale.

En ce qui concerne le mode d'introduction du latex, on peut mentionner les variantes de réalisation suivantes.

Dans une première forme de réalisation, on mélange le latex avec les constituants de l'encollage lors de la formulation de ce dernier, puis on applique cette composition d'encollage modifiée, de la manière usuelle sur la laine minérale. Cette forme de réalisation est avantageuse lorsque le latex est compatible avec les constituants de l'encollage, c'est-à-dire que le mélange ne provoque pas de séparation de phase ou de précipitation de solides.

A cet égard, l'invention a encore pour objet une composition d'encollage pour produit isolant, notamment thermique et/ou acoustique, comprenant une résine thermodurcissable et un latex.

La formulation de base de l'encollage peut être la suivante :

- 5       - résine thermodurcissable, en particulier du type phénol-formol  
          50 à 90 parties en poids de solides  
          notamment 50 à 70
- urée  
          50 à 10 parties en poids  
          notamment 50 à 30
- 10       avec un total résine + urée = 100 parties en poids sec
- sulfate d'ammonium  
          0 à 5 parties en poids  
          notamment 1 à 3
- 15       - ammoniacque       0 à 10 parties en poids (sur la base de  $\text{NH}_3$ )  
          notamment 2 à 10
- silane            0 à 2 parties en poids
- huile minérale   0 à 20 parties en poids

20       Dans une deuxième forme de réalisation, applicable même lorsque le latex n'est pas compatible en mélange avec les constituants de l'encollage, on applique le latex séparément de l'encollage sur la laine minérale. Par exemple, on peut pulvériser le latex en phase aqueuse à proximité de la couronne de pulvérisation de l'encollage, notamment en disposant deux couronnes de pulvérisation

25       superposées sur le trajet de la laine minérale en direction de l'organe de réception, une couronne (de préférence la première dans le sens de progression de la laine) étant destinée au latex et l'autre couronne étant destinée à l'encollage.

      Dans les deux formes de réalisation, le total des matières apportées sur la

30       laine minérale par l'encollage et le latex représente en général de l'ordre 5 à 15%, notamment 7 à 10% en poids de matières sèches par rapport au poids de laine minérale.

La laine minérale ainsi encollée étant ensuite traitée en étuve en vue de la polymérisation de la résine de l'encollage, il convient de veiller à ce que les conditions du traitement thermique en étuve (température, temps de séjour) n'affectent pas la stabilité du latex. En règle générale, les conditions classiques de fabrication sont tout à fait compatibles avec l'utilisation de latex selon l'invention.

L'invention s'applique à des produits d'isolation à base de tous types de laine minérale, aussi bien laine de verre que laine de roche. Elle trouve une application particulièrement intéressante lorsque le produit est constitué de laine de verre ou de roche susceptible de se dissoudre en milieu physiologique. Des exemples de tels matériaux sont décrits notamment dans EP-A-0 412 878, WO-A-95 31 411, WO-A-95 32 927, WO-A-93 22 251, EP-A-0 459 897, WO-A-96 04 213, WO-A-95 31 410.

Ces matériaux présentent en général une vitesse de dissolution en solution saline simulant un milieu physiologique, d'au moins 30, notamment au moins 40 ou 50 ng/cm<sup>2</sup> par heure, mesurée à pH 4,5, et d'au moins 30, notamment au moins 40 ou 50 ng/cm<sup>2</sup> par heure, mesurée à pH 7,5.

Parmi les paramètres influençant la sensibilité à l'eau de ces matériaux, on peut citer leur assez forte teneur en oxydes alcalins, qui peut être de l'ordre de 8 à 25 %, notamment 14 à 20 % en poids dans des compositions de verre préférées.

A cela s'ajoute une teneur en oxyde de bore en général de l'ordre de 2 à 18 %, en particulier au moins 4 %, voire au moins 7 %, notamment de 4 à 13 % en poids, ou encore de 7 à 15 %.

En particulier, la teneur en oxyde de sodium Na<sub>2</sub>O peut être supérieure ou égale à 16 % en poids, par exemple de l'ordre de 16,5 à 19 % en poids, avec une teneur en oxyde de potassium de l'ordre de 0,2 à 0,5 % en poids.

Dans un exemple particulier, selon EP-A-412 878, la composition est la suivante :

	- SiO <sub>2</sub>	57 à 70 %
	- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 5 %
30	- CaO	5 à 10 %
	- MgO	0 à 5 %
	- Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	13 à 18 %
	- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 à 12 %,

10

notamment 7 à 12 %

- F 0 à 1,5 %
- $P_2O_5$  0 à 4 %
- impuretés < 2 %

5 Dans un autre exemple particulier, selon WO-A-95 32 27, la composition est la suivante :

- $SiO_2$  45 à 60 %
- $Al_2O_3$  < 2 %
- CaO + MgO 10 à 16 %
- 10 -  $Na_2O + K_2O$  15 à 23 %
- $B_2O_3$  10 à 18 %
- $P_2O_5$  0 à 4 %
- BaO 0 à 1 %
- impuretés 0 à 2 %

15 A cet égard, l'invention a également pour objet un produit d'isolation, notamment thermique et/ou acoustique, à base de laine minérale pourvue d'un encollage à base de résine thermodurcissable, notamment une résine phénolique, dans lequel l'encollage renferme un latex qui améliore la résistance mécanique du produit après vieillissement, en particulier en milieu humide, ce produit pouvant  
20 présenter l'une quelconque des caractéristiques ci-dessus.

De manière générale, un produit d'isolation amélioré selon l'invention peut avoir les caractéristiques usuelles de densité, cette dernière étant en général d'au moins 30 kg/m<sup>3</sup>. Dans un mode de réalisation préféré, le produit d'isolation a une densité d'au moins 50 kg/m<sup>3</sup>, notamment d'au moins 80 kg/m<sup>3</sup>. Ces produits,  
25 qualifiés de lourds, sont principalement utilisés dans des applications sous toiture et sont particulièrement exposés à l'humidité en raison des cycles thermiques et de la condensation atmosphérique. Selon l'invention, ils conservent un bon niveau de résistance mécaniques après vieillissement dans ces conditions. L'invention s'applique néanmoins de la même manière à tous types de produits, dont la  
30 densité est généralement d'au moins 10 kg/m<sup>3</sup>.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'un latex avec un encollage de produit isolant, notamment thermique et/ou acoustique, à base de laine minérale

pour améliorer la résistance mécanique après vieillissement, en particulier en milieu humide, du produit.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront de la description des exemples détaillés qui va suivre.

## 5 EXEMPLE 1

On fabrique de la laine de verre par la technique de la centrifugation interne, dans laquelle la composition de verre fondu est transformée en filaments au moyen d'un outil dénommé assiette de centrifugation, comprenant un panier formant chambre de réception de la composition fondue et une bande  
10 périphérique percée d'une multitude d'orifices : l'assiette étant mue en rotation autour de son axe de symétrie disposé verticalement, la composition est éjectée à travers les orifices sous l'effet de la force de centrifuge et la matière s'échappant des orifices est étirée en filaments avec l'assistance d'un courant de gaz d'étirage.

De façon classique, une couronne de pulvérisation d'encollage est  
15 disposée au-dessous des assiettes de fibrage de façon à répartir régulièrement la composition d'encollage sur la laine de verre qui vient d'être formée.

La laine minérale ainsi encollée est collectée sur un convoyeur à bande équipé de caissons d'aspiration internes qui permettent de retenir la laine minérale sous forme d'un feutre ou d'une nappe à la surface du convoyeur. Le  
20 convoyeur circule ensuite dans une étuve où a lieu la polycondensation de la résine de l'encollage.

Par rapport à cette technique de fabrication classique, pour le besoin de cet exemple, on a monté une deuxième couronne de pulvérisation juste au-dessus de la couronne d'encollage de façon à projeter sur la laine une composition de latex  
25 qui viendra s'ajouter à l'encollage sur les filaments minéraux.

La composition du verre (ci-après désigné V1) est du type décrit dans EP-A-0 412 878.

Il s'agit d'un verre dit biosoluble, c'est-à-dire susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique. Ce type de verre est tout particulièrement sensible  
30 à l'exposition à l'eau atmosphérique ou liquide pendant une durée prolongée, l'attaque hydrolytique du verre pouvant dégrader les fibres de verre avec une perte potentielle de propriétés mécaniques.

La composition de l'encollage est la suivante (en parties en poids) :

12

- résine formo-phénolique R1 55 parties en poids de solides  
(38% en poids d'extrait sec  
phénol libre < 1,2%, formol libre < 7%)
- urée 45 parties en poids
- 5 – huile minérale
- sulfate d'ammonium 3 parties en poids
- ammoniacque 6 parties en poids  
(sur la base de  $\text{NH}_3$ )
- silane 0 à 1 parties en poids

10 L'encollage est dilué avec de l'eau avant d'être pulvérisé, le taux de dilution et le débit de pulvérisation étant adaptés pour déposer de l'ordre de 7 à 15 %, généralement de l'ordre de 7 à 10 %, de matière sèche par rapport au poids de laine de verre.

15 Le latex pulvérisé au-dessus de l'encollage est dans le cas de cet exemple de type vinylique. Il est commercialisé par la firme Wacker sous la marque VINNOL et consiste en une dispersion aqueuse d'un terpolymère chlorure de vinyle/laurate de vinyle/éthylène stabilisé par un colloïde protecteur d'alcool polyvinylique. Le polymère a une température minimale de filmification de l'ordre de 2°C, sa température de transition vitreuse est légèrement supérieure. La  
20 dispersion aqueuse a un extrait sec d'environ 50% et présente un pH de l'ordre de 4.

Un essai de référence a été réalisé sans pulvérisation de latex, et deux essais selon l'invention ont été réalisés avec une quantité de latex pulvérisée correspondant respectivement à 1 et 2 % de matière sèche par rapport au poids  
25 de verre. Pour l'ensemble de ces essais, ainsi que ceux des exemples suivants, il a été tenu compte de la quantité d'eau apportée par le latex pour adapter la dilution de l'encollage de telle sorte que, avec ou sans latex, la laine de verre reçoit la même quantité d'eau.

Le produit isolant fabriqué dans cet exemple est un panneau d'une densité  
30 de l'ordre de 80 kg/m<sup>3</sup>, la pulvérisation du latex n'affectant aucunement l'obtention de la densité désirée.

Les produits obtenus sont soumis aux mesures des grandeurs caractéristiques suivantes :

Reprise d'eau en immersion : cette grandeur caractérise l'aptitude du produit à absorber de l'eau en cas de contact accidentel avec de l'eau liquide (lors du stockage sur un chantier par exemple). Indirectement, elle permet de quantifier le degré d'hydrophilie des additifs de la laine de verre.

- 5 Elle est mesurée en pratiquant un test d'immersion suivant un protocole proche de celui de la norme ASTM-C 240-72.

Une éprouvette préalablement pesée est immergée horizontalement dans de l'eau à la température ambiante pendant 2 heures, avec une hauteur d'eau de 30 mm au-dessus du niveau de la face supérieure de l'éprouvette. Elle est ensuite  
10 disposée verticalement sur un bord pour permettre son égouttage pendant un temps de 15 minutes, au bout duquel on la pèse.

On exprime les résultats par la masse d'eau en kg absorbée par m<sup>3</sup> de volume de matériau.

- Friabilité : cette grandeur caractérise la perte d'intégrité de la laine minérale  
15 lorsque le produit est manipulé. Dans le cadre de la présente invention, elle est mesurée principalement pour donner une indication sur le caractère effectif du dépôt du latex sur les filaments minéraux : une réduction de la friabilité est le signe que le latex a formé sur au moins une partie des filaments un revêtement protecteur susceptible, en cas de rupture du filament, de constituer une sorte de  
20 gaine retenant le verre dans le produit isolant.

Elle est mesurée de la façon suivante : des éprouvettes sont prélevées dans le produit sous forme de carottes de 25mm de diamètre refendues en tranches d'environ 3mm. On pèse 3 grammes de ce prélèvement, que l'on place ensuite dans un tamis à mailles de 1mm avec 4 billes en caoutchouc. Le tamisage  
25 est réalisé avec une amplitude d'agitation de 2,5 mm pendant 3 minutes.

On pèse alors le matériau restant dans le tamis. Les résultats sont exprimés par le pourcentage en poids de matière ayant passé les mailles du tamis par rapport au poids initial.

- Résistance au poinçonnement (en Newton), Résistance à l'arrachement (en kPa)  
30 et Résistance à la compression (en kPa, pour une réduction d'épaisseur de 10% et de 25%) sont également mesurées de façon classique.

Ces caractéristiques sont mesurées immédiatement après fabrication et après un vieillissement accéléré (NORDTEST) pendant 7 jours (168 heures) dans

une enceinte climatique régulée à une température de 70°C et une humidité relative de 90-95%.

Les résultats figurent dans le Tableau 1 ci-après, qui indique pour chaque essai le pourcentage de perte de propriété mesuré par rapport à l'état initial après fabrication, et pour chaque essai avec latex le pourcentage d'amélioration de la propriété à l'état vieilli, calculé par rapport à la référence sans latex à l'état vieilli également.

Il en ressort que le latex utilisé affecte assez peu la capacité de reprise en eau du produit, montrant un caractère globalement hydrophobe du produit. Lorsque le taux de latex atteint 2% apparaît une tendance hydrophile limitée, montrant le caractère relativement hydrophile du latex, dû notamment aux fonctions hydrophiles de l'alcool polyvinylique.

Le latex semble avoir été très correctement fixé par la laine de verre, puisque cette dernière est rendue moins friable que dans le produit de référence.

Il est étonnant de noter que le latex n'a dans un premier temps pas d'effet significatif sur la friabilité, mais qu'un effet positif apparaît progressivement avec le vieillissement du produit, pour conduire après 7 jours de vieillissement en milieu humide à une perte beaucoup moins importante qu'avec le produit de référence. Le produit selon l'invention est environ deux fois plus intègre à l'état vieilli que le produit de référence.

**Tableau 1**

Exemple 1 Latex %/verre	Immersion kg/m <sup>3</sup>	Friabilité %			Poinçonnement (N)		
		Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte
référence 0%	19	2,7	20	17,3	178	61	- 65%
1 % Vinnol	19	2,9	10 (- 50%)	7,1	187	90 (+ 49 %)	- 52%
2 % Vinnol	23	3,5	11 (- 45%)	7,5	184	90 (+ 49 %)	- 51%

Exemple 1 Latex %/verre	Arrachement (kPa)			Compression 10% (kPa)			Compression 25% (kPa)		
	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte
référence 0%	14,2	3,4	-76%	19	12	- 36%	50	23	- 54%
1 % Vinnol	13,6	5,5 (+62%)	- 59%	20	13 (+8%)	- 35%	47	27 (+17%)	- 42%
2 % Vinnol	11,4	4,8 (+41%)	- 57%	19	13 (+8%)	- 31%	45	27 (+17%)	- 48%



En ce qui concerne les propriétés mécaniques, on peut voir que l'utilisation de latex a permis de réduire de façon sensible les pertes de propriété au cours du vieillissement, ainsi que d'améliorer le niveau après vieillissement de chacune des propriétés étudiées. Les améliorations les plus remarquables concernent la

5 résistance au poinçonnement et à l'arrachement.

Ici encore, il est surprenant de noter que la résistance à l'arrachement et à la compression (10 et 25%) ne sont pas améliorées, et sont même relativement dégradées, dans le produit juste après sa fabrication par rapport au produit de référence. L'incorporation de latex rend par contre le produit beaucoup plus stable

10 dans le temps, en ce sens qu'il subit des pertes de performance bien plus faibles que le produit de référence.

### EXEMPLES 2 et 3

On a validé les observations ci-dessus, en reproduisant l'exemple 1 avec deux autres résines formo-phénoliques **R2** et **R3** présentant des caractéristiques

15 un peu différentes de la résine **R1**.

**Tableau 2**

Latex %/verre	Immersion kg/m <sup>3</sup>	Friabilité %			Poinçonnement (N)				
		Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte		
<b>Exemple 2</b>									
référence 0%	23	3,2	21	17,8	188	59	- 69%		
2 % Vinnol	22	3,1	9,2 (- 56%)	6,1	192	78 (+ 32%)	- 59%		
<b>Exemple 3</b>									
référence 0%	23	2,8	16,3	13,5	193	78	- 59%		
2 % Vinnol	20	3,4	11,1 (- 32%)	7,7	189	113 (+ 45 %)	- 40%		
Latex %/verre	Arrachement (kPa)			Compression 10% (kPa)			Compression 25% (kPa)		
	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte
<b>Exemple 2</b>									
référence 0%	10,7	non mesurable	≅ -100%	19	10	- 47%	45	20	- 55%
2 % Vinnol	8,9	3	- 66%	17	16 (+ 16%)	- 6%	41	24 (+20%)	- 56%
<b>Exemple 3</b>									
référence 0%	12,6	4,6	-63%	20	13	- 36%	49	26	- 47%
2 % Vinnol	10,8	5,2 (+13%)	- 52%	19	14 (+8%)	- 31%	47	31 (+19%)	- 34%

On a, à chaque fois, préparé un produit de référence correspondant sans latex. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2 ci-après.

On retrouve une amélioration de toutes les propriétés du même ordre de grandeur qu'à l'exemple 1. On remarquera que l'exemple 3 atteint un niveau  
5 général de performance très élevé.

#### **EXEMPLES 4 et 5**

Cet exemple illustre la reproduction de l'exemple 1 avec d'autres latex, respectivement :

– Ex 4 : un copolymère acétate de vinyle/ester et acide méthacrylique ayant  
10 une température minimale de filmification de l'ordre de 80°C (extrait sec environ 50 % ; pH de l'ordre de 8) ;

– Ex 5 : un homopolymère de polyacétate de vinyle, ayant une température de transition vitreuse d'environ 33°C (extrait sec environ 55 % ; pH de l'ordre de 4 à 5).

15 Ces deux latex sont base d'un polymère dans lequel chaque monomère est porteur de fonctions hydrophiles. Comme il ressort du **Tableau 3** ci-après, l'homopolymère de polyacétate de vinyle est très hydrophile, ce qui entraîne une forte absorption d'eau par le produit isolant. L'ajout supplémentaire d'une silicone en tant qu'agent hydrofugeant, à un taux très faible de l'ordre de 0,2%, permet de  
20 ramener l'absorption à un niveau acceptable en conservant la même amélioration des propriétés mécaniques. On peut substituer la silicone par un agent hydrofugeant du type fluoré pour réduire l'absorption d'eau en gardant le même niveau avantageux de propriétés mécaniques.

On constate que le latex hydrophile de l'exemple 4 a une influence très  
25 favorable sur la résistance au poinçonnement et à l'arrachement, et une influence plus faible sur la résistance à la compression. Le latex très hydrophile de l'exemple 5 révèle une capacité excellente à améliorer toutes les propriétés étudiées après vieillissement alors que le comportement juste après fabrication n'est pas amélioré.

#### **EXEMPLE 6**

30 On fabrique un autre produit isolant de la façon indiquée à l'exemple 1 avec ajout de 2% de latex, mais avec un autre verre (ci-après désigné V6) du type décrit dans WO-A-95 32 927.

Avec cet autre verre, l'ajout de latex permet de réduire le pourcentage de perte de chacune des propriétés étudiées. On remarque en particulier une amélioration remarquable de la résistance au poinçonnement après vieillissement, qui est même doublée par rapport à la résistance de la référence sans latex.

5 **Tableau 3**

Latex %/verre	Immersion kg/m³	Friabilité %			Poinçonnement (N)				
		Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte		
<b>Exemple 4</b>									
Référence 0%	23	2,8	21,5	18,7	192	46	- 76%		
2 % latex	67	2,5	18,7 (- 13%)	16,2	199	65 (+ 41%)	- 67%		
<b>Exemple 5</b>									
Référence 0%	22	3,2	16,9	13,7	170	61	- 64%		
2 % latex	815	-	-	-	-	-	-		
2 % latex + silicone	35	2,6	8,6 (- 49%)	6	197	112 (+ 100%)	- 43%		
Latex %/verre	Arrachement (kPa)			Compression 10% (kPa)			Compression 25% (kPa)		
	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte
<b>Exemple 4</b>									
Référence 0%	16	5	- 68%	18,6	15,3	- 17%	50,1	25	- 50%
2 % latex	15,2	4,7 (+ 6%)	- 69%	19,1	14,7 (- 4%)	- 23%	47	26,3 (+5%)	- 44%
<b>Exemple 5</b>									
Référence 0%	14	3,7	- 81%	19	12	- 36%	46	22	- 52%
2 % latex + silicone I	13	7,7 (+108%)	- 40%	19	16 (+33%)	- 16%	46	34 (+54%)	- 26%

**EXEMPLE 7**

On fabrique un autre produit isolant de la façon indiquée à l'exemple 6, mais avec le latex homopolymère de polyacétate de vinyle utilisé à l'exemple 4, en ajoutant 1,5% de latex par rapport au poids de laine de verre avec 0,2% de silicone par rapport au poids de laine de verre.

Ce latex hydrophile permet une réduction du pourcentage de perte de propriété plus marquée que dans l'exemple 6. Le niveau de chacune des propriétés mécaniques est en outre relevé de manière considérable, avec en

particulier une amélioration de 250% de la résistance au poinçonnement et une amélioration de plus de 90% de la résistance à l'arrachement.

#### **EXEMPLE 8**

On fabrique un autre produit isolant de densité plus faible de l'ordre de 50 kg/m<sup>3</sup> dans des conditions autrement identiques à celles de l'exemple 2 (verre V1, résine R2, 2% de latex Vinnol).

Dans le cas de ce produit relativement léger, la résistance mécanique est très nettement améliorée par rapport à la référence.

#### **EXEMPLES 9 et 10**

On fabrique d'autres produits isolants de densité de l'ordre de 50 kg/m<sup>3</sup> avec le verre V6 dans des conditions similaires à celles de l'exemple 6, adaptées pour modifier la densité du produit, l'ajout de latex Vinnol n'étant que de 1%.

Dans l'exemple 9, on utilise la résine R2 avec des proportions résine/urée dans un rapport 55/45, et l'ajout de latex est réalisé en pulvérisation supérieure.

Le niveau général de résistance mécanique est relevé de manière importante par rapport au produit de référence.

Dans l'exemple 10, on utilise la résine R1, toujours avec des proportions résine/urée dans un rapport 55/45, le latex étant mis en mélange dans l'encollage, le tout étant appliqué sur la laine de verre avec une seule couronne de pulvérisation.

Ces nouvelles conditions d'application du latex sont également favorables à l'amélioration de la résistance mécanique après vieillissement.

Les résultats obtenus pour les produits des exemples 6 à 10 sont présentés dans le Tableau 5 ci-après.

#### **EXEMPLES 11 et 12**

On fabrique comme à l'exemple 3 un produit isolant de densité environ 80 kg/m<sup>3</sup>, avec la résine R3, en n'ajoutant que 1% de latex à l'encollage par pulvérisation avec une couronne supérieure, et en utilisant encore un autre verre (désigné ci-après V11) du type décrit dans WO-A-95 329 27. On utilise deux nouveaux latex, à savoir :

- Ex 11 : un copolymère styrène/ester acrylique silanisé commercialisé par Wacker sous la référence Vinnapas LL6030 (température de filmification 24°C)

- Ex 12 : un copolymère chlorure de vinyle/éthylène commercialisé par Wacker sous la référence Vinnol CE 752 (température de filmification 7°C). Il s'agit d'un latex hydrophobe.

Soumis aux même tests que ceux décrits précédemment, ces produits  
5 donnent les résultats figurant dans le Tableau 4 ci-après.

L'invention, qui vient d'être décrite dans le cas particulier de produits  
isolants à base de laine de verre du type susceptible de se dissoudre en milieu  
physiologique, n'est nullement limitée à ce mode de réalisation. En particulier, le  
latex peut être utilisé pour améliorer la résistance mécanique après vieillissement  
10 de produits à base de verres traditionnels moins sensibles à l'exposition à l'eau,  
ou même de produits à base d'autre laine minérale telle que la laine de roche. A  
partir des indications données dans la description générale, l'homme du métier  
adaptera le choix des matériaux en fonction de ses besoins particuliers.

Tableau 4

	Immersion Kg m <sup>3</sup>	Friabilité %			Poinçonnement (N)				
		Fabrication	Vieilli	Perte	Fabrication	Vieilli	Perte		
Référence 0%	18	1,2	16	14,8	277	41	- 85%		
Exemple 11	16	1,5	10,9 (- 32%)	9,4	221	57 (+ 39%)	- 74%		
Exemple 12	11	1,3	11,1 (- 30%)	9,4	229	47 (+ 15%)	- 79%		
	Arrachement (kPa)			Compression 10% (kPa)			Compression 25% (kPa)		
	Fabrication	Vieilli	Perte	Fabrication	Vieilli	Perte	Fabrication	Vieilli	Perte
Référence 0%	21	7	- 67%	26	18	- 32%	55	23	- 58%
Exemple 11	18	6,5 ( - 7%)	- 63%	24	17 (-5%)	- 30%	51	25 (+9%)	- 51%
Exemple 12	20	6 (- 14%)	- 68%	24	19 (+ 5%)	- 21%	55	27 (+17%)	- 50%

Tableau 5

	Friabilité %			Poinçonnement (N)			Arrachement (kPa)			Compression 10% (kPa)			Compression 25% (kPa)		
	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte	Fabrica- tion	Vieilli	Perte
<b>Latex %/verre</b>															
<b>Exemple 6</b>															
référence 0%	4,7	20,5	15,8	127	36	- 72%	15,1	6	- 60%	22	17	- 23%	47	28	- 40%
2 % latex	5,1	13,2 (-36%)	8,1	143	72 (+100%)	- 50%	12	6,8 (+13%)	- 43%	20	16,8 (- 1%)	- 16%	42,5	29 (+ 3%)	- 31%
<b>Exemple 7</b>															
référence 0%	4,7	20,5	15,8	127	36	- 72 %	15,1	6	- 60%	22	17	- 23%	47	28	- 40%
1,5 % latex	2,6	5,4 (- 74%)	2,8	176	128 (+255%)	- 29%	13,8	11,6 (+93%)	- 16%	25	21,7 (+28%)	- 13%	50	39 (+39%)	- 22%
<b>Exemple 8</b>															
référence 0%	2,2	8,6	6,4	90	30	- 66%	8,4	4,7	- 44%	12	7,1	- 41%	23	11	- 52%
2 % latex	2,3	4,0	1,7	90	55 (+83%)	- 39 %	5,9	3,9 (+85%)	- 34%	10,4	8 (+ 18%)	- 18%	20	14 (+27%)	- 30%
<b>Exemple 9</b>															
référence 0%	2,0	7,4	5,4	100	40	- 60%	10,7	3,9	- 63%	15,3	11	- 28%	27	17	- 37%
1 % latex	2,0	4,7	2,7	95	55 (37%)	- 42%	10,3	7,9 (+102%)	- 23%	15,1	14 (+27%)	- 7%	28	21 (+23%)	- 25%
<b>Exemple 10</b>															
référence 0%	1,3	8,1	6,8	100	55	- 55%	7,5	2,5	- 67%	11,4	8,4	- 26%	23	13	- 43%
1 % latex	1,4	5,1	3,7	95	60 (+9%)	- 36%	6,8	2,9 (+16%)	- 57%	11,7	9,0 (+7%)	- 23%	22	15 (+15%)	- 32%

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé pour améliorer la résistance mécanique après vieillissement, en particulier en milieu humide, d'un produit isolant, notamment thermique et/ou acoustique, à base de laine minérale pourvue d'un encollage comprenant une résine thermodurcissable, notamment une résine phénolique, procédé dans lequel on ajoute un latex à l'encollage lors de la fabrication du produit.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le produit est à base de laine minérale susceptible de se dissoudre en milieu physiologique, notamment renfermant une proportion d'oxydes alcalins de l'ordre de 8 à 25 % en poids de la laine.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le latex est à base d'une émulsion ou dispersion aqueuse d'un polymère porteur de fonctions hydrophiles, notamment hydroxyle, carboxyle ou ester.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le polymère est dérivé d'un ou plusieurs monomères chacun porteur d'au moins une fonction hydrophile.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, dans lequel le latex renferme un polymère ou un copolymère de type vinylique plastifié ou non, notamment homo- ou copolymère d'acétate de vinyle plastifié ou non, de type acrylique, et/ou dérivé d'acide carboxylique.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le latex est choisi parmi :
- un homopolymère de polyacétate de vinyle, un copolymère acétate de vinyle/ester ou acide (méth)acrylique, un copolymère acétate de vinyle/ester maléïque, un copolymère acétate de vinyle/oléfine, un copolymère acétate de vinyle/chlorure de vinyle,
  - un copolymère acrylonitrile/ester acrylique, un copolymère styrène/acrylique silanisé.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le latex est à base d'une émulsion ou dispersion aqueuse de particules constituées d'un polymère entouré de tensioactif ou d'un colloïde protecteur à fonctions hydrophiles, notamment à base d'alcool polyvinylique ou de cellulose.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le latex comprend un copolymère chlorure de vinyle/éthylène, un terpolymère chlorure de vinyle/laurate de vinyle/éthylène silanisé ou non.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, dans lequel on ajoute au latex un agent hydrofugeant, tel que silicone ou composé fluoré.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le latex est à base de polymère ayant une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à 100°C, en particulier à 80°C, notamment à 50°C.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le latex est à base de polymère ayant une température de transition vitreuse  $T_g$  supérieure à -10°C, en particulier à -5°C, notamment à 0°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la part pondérale du latex introduit est inférieure à 5%, notamment de l'ordre de 0,01 à 5% de matière sèche par rapport au poids de laine minérale.

15 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on mélange le latex à l'encollage avant application sur la laine minérale.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel on applique le latex séparément de l'encollage sur la laine minérale.

20 15. Produit d'isolation, notamment thermique et/ou acoustique, à base de laine minérale pourvue d'un encollage à base de résine thermodurcissable, notamment une résine phénolique, dans lequel l'encollage renferme un latex qui améliore la résistance mécanique du produit après vieillissement, en particulier en milieu humide.

25 16. Produit d'isolation selon la revendication 15, dans lequel la laine minérale est constituée de laine de verre ou de roche susceptible de se dissoudre en milieu physiologique, notamment renfermant une proportion d'oxydes alcalins de l'ordre de 8 à 25 % en poids de la laine minérale.

30 17. Produit d'isolation selon la revendication 16, dans lequel la laine minérale a une vitesse de dissolution en solution saline simulant un milieu physiologique, d'au moins 30, notamment au moins 40 ou 50 ng/cm<sup>2</sup> par heure, mesurée à pH 4,5, et d'au moins 30, notamment au moins 40 ou 50 ng/cm<sup>2</sup> par heure, mesurée à pH 7,5.



23

18. Produit d'isolation selon l'une des revendications 15 à 17, qui a une densité d'au moins  $30 \text{ kg/m}^3$ , notamment d'au moins  $50 \text{ kg/m}^3$ , en particulier au moins  $80 \text{ kg/m}^3$ .

19. Utilisation d'un latex avec un encollage de produit isolant, notamment thermique et/ou acoustique, à base de laine minérale pour améliorer la résistance mécanique après vieillissement, en particulier en milieu humide, du produit.

20. Utilisation d'un latex selon la revendication 19, en mélange dans l'encollage ou en pulvérisation séparée.

21. Composition d'encollage pour produit isolant, notamment thermique et/ou acoustique, comprenant une résine thermodurcissable et un latex.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 D04H1/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D04H C03C E01B E04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 24, 11 June 1979 (1979-06-11) Columbus, Ohio, US; abstract no. 191590, XP002117379 abstract -& PL 87 483 B (CENTRALNY OSRODEK BADAWCZO-ROZWOJOWY PRZEMYSŁU IZOLACJI BUDOWLANEJ) 30 December 1978 (1978-12-30) the whole document	1, 15, 19-21
A	EP 0 818 425 A (SAINT-GOBAIN ISOVER) 14 January 1998 (1998-01-14) page 4, line 8 -page 5, line 49 claims 1,6,7 --- -/-	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 1999

Date of mailing of the international search report

20/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kuehne, H-C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02068

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 324 337 A (HELBING CLARENCE H) 28 June 1994 (1994-06-28) claims; figure 1 ----	1-21
A	GB 1 416 148 A (VNII ELECTROMASCHINOSTROENIA) 3 December 1975 (1975-12-03) examples ----	1-21
A	WO 98 05604 A (AKZO NOBEL NV) 12 February 1998 (1998-02-12) page 3, paragraph 1 -page 5, paragraph 2 page 10, paragraph 2 -page 11, paragraph 2 claims; examples ----	1-21
A	WO 97 21636 A (ROCKWOOL INT) 19 June 1997 (1997-06-19) cited in the application the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
PL 87483	B	NONE	
EP 0818425	A	14-01-1998	FR 2750978 A 16-01-1998 AU 2625297 A 22-01-1998 CA 2209768 A 11-01-1998
US 5324337	A	28-06-1994	CA 2112326 A 30-06-1994 US 5601629 A 11-02-1997
GB 1416148	A	03-12-1975	NONE
WO 9805604	A	12-02-1998	NONE
WO 9721636	A	19-06-1997	AU 1195197 A 03-07-1997 CA 2240318 A 19-06-1997 EP 0866777 A 30-09-1998 PL 327345 A 07-12-1998 SK 79898 A 11-01-1999

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document Internationale No

PCT/FR 99/02068

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 D04H1/58

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 D04H C03C E01B E04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 24, 11 juin 1979 (1979-06-11) Columbus, Ohio, US; abstract no. 191590, XP002117379 abrégé -& PL 87 483 B (CENTRALNY OSRODEK BADAWCZO-ROZWOJOWY PRZEMYSŁU IZOLACJI BUDOWLANEJ) 30 décembre 1978 (1978-12-30) le document en entier ---	1,15, 19-21
A	EP 0 818 425 A (SAINT-GOBAIN ISOVER) 14 janvier 1998 (1998-01-14) page 4, ligne 8 -page 5, ligne 49 revendications 1,6,7 --- -/--	1-21



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kuehne, H-C

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 324 337 A (HELBING CLARENCE H) 28 juin 1994 (1994-06-28) revendications; figure 1 ----	1-21
A	GB 1 416 148 A (VNII ELECTROMASCHINOSTROENIA) 3 décembre 1975 (1975-12-03) exemples ----	1-21
A	WO 98 05604 A (AKZO NOBEL NV) 12 février 1998 (1998-02-12) page 3, alinéa 1 -page 5, alinéa 2 page 10, alinéa 2 -page 11, alinéa 2 revendications; exemples ----	1-21
A	WO 97 21636 A (ROCKWOOL INT) 19 juin 1997 (1997-06-19) cité dans la demande le document en entier -----	1



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Déclaration Internationale No

PCT/FR 99/02068

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
PL 87483	B		AUCUN	
EP 0818425	A	14-01-1998	FR 2750978 A	16-01-1998
			AU 2625297 A	22-01-1998
			CA 2209768 A	11-01-1998
US 5324337	A	28-06-1994	CA 2112326 A	30-06-1994
			US 5601629 A	11-02-1997
GB 1416148	A	03-12-1975	AUCUN	
WO 9805604	A	12-02-1998	AUCUN	
WO 9721636	A	19-06-1997	AU 1195197 A	03-07-1997
			CA 2240318 A	19-06-1997
			EP 0866777 A	30-09-1998
			PL 327345 A	07-12-1998
			SK 79898 A	11-01-1999

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**